

明 細 書

難燃性射出成形体

技術分野

- [0001] 本発明は、乳酸系樹脂を主成分として含有する射出成形体に関し、詳しくは難燃性を有する射出成形体に関する。

背景技術

- [0002] プラスチックは今や生活と産業のあらゆる分野に浸透し、全世界の年間生産量は約1億トンにも達している。しかし、その大半が使用後廃棄され、これが地球環境を乱す原因の一つとして認識されている。そのため、枯渇性資源の有効活用が近年重要視されるようになり、再生可能資源の利用が重要な課題となって来ている。

現在、その解決策として注目されている手段の一つが、植物原料(生分解性)プラスチックの利用である。植物原料プラスチックは、非枯渇資源を利用したものであるため、プラスチック製造時における枯渇性資源の節約を図ることができるだけでなく、優れたリサイクル性を備えている。その中でも特に、乳酸系樹脂は、澱粉の発酵により得られる乳酸を原料とし、化学工学的に量産可能であり、しかも透明性・剛性・耐熱性等に優れていることから、ポリスチレンやポリエチレンテレフタレートの代替材料として、家電、OA機器、自動車部品等の射出成形分野において注目される材料である。

家電、OA機器、自動車部品等の用途においては、火災防止のための難燃性が要求されるが、乳酸系樹脂は、ポリスチレンやABSなどと同様、燃焼し易い樹脂であるため、これらの用途に用いる場合には難燃剤を配合するなどの難燃対策を施す必要がある。

従来、ポリスチレンやABS等の場合には、ハロゲン系難燃剤、特に臭素系難燃剤を配合する難燃対策が採られることが多かったが、ハロゲン系難燃剤を配合すると、燃焼時にダイオシン類などの有害ガスが発生するおそれがあり、廃棄物焼却処理やサーマルリサイクルの際の安全性の面で問題があった。

かかる観点から、分解ガスを発生しない環境調和型の難燃剤として注目されている

のが「金属水酸化物」である。

例えば、特開平8-252823などには、生分解性プラスチック原料よりなるペレットに水酸化アルミニウム、或いは、水酸化マグネシウムを30〜50wt%配合することにより難燃性を付与する方法が開示されている。

しかし、金属水酸化物を難燃剤として生分解性プラスチックに配合すると、金属水酸化物が破壊の開始点となって耐衝撃性を低下させることが明らかになってきた。

特開2003-192925及び特開2003-192929には、生分解性を有する有機高分子化合物に難燃系添加剤を配合することにより難燃性を付与する手法が開示されているが、耐衝撃性は十分でなく、実施可能な技術には足りないものであった。

特開2003-213149には、生分解性難燃剤と生分解性を有する有機高分子化合物からなる難燃性生分解性樹脂組成物が開示されているが、かかる発明において提供される樹脂組成物の難燃性はUL94の基準においてHBを満足するものであり、家電、自動車用途等で広く用いるには難燃性は不十分であった。

また、特開2003-192921には、核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチド、およびポリヌクレオチドからなる群から選択される少なくとも1種の核酸関連物質を難燃剤として配合する手法が開示されているが、耐衝撃性についての記載はなく、耐衝撃性の乏しいポリ乳酸を主原料とする材料を家電、自動車等の用途に使用するには十分な技術ではなかった。

ところで、耐衝撃性の改良に関しては、例えば特開平10-87976において、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとしてポリブチレンサクシネート及びポリブチレンサクシネート／アジペート共重合体などを配合する手段が開示されているが、金属水酸化物を配合した系において耐衝撃性を改良するためには、これらの脂肪族ポリエステルを多量に配合する必要があるため、それに起因する射出成形体の軟質化（弾性率低下）及び耐熱性の低下が生じ、耐熱性が必要とされる用途に用いることが難しくなる上、これら脂肪族ポリエステルが燃焼の起点となって難燃性を低下させることが分ってきた。

そのほか、特開平11-116784には、ポリ乳酸に耐衝撃性改良剤を添加し結晶化処理することにより耐衝撃性を改良する方法が提案されているが、耐衝撃性改良剤

が可塑剤として作用するため射出成形体の耐熱性が低下してしまうという問題があった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] 本発明は、難燃性だけでなく、耐衝撃性及び耐熱性を兼ね備えた難燃性射出成形体を提供せんとする。言い換えれば、軟らかくせずに耐衝撃性を高めた難燃性射出成形体を提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

- [0004] 本発明は、乳酸系樹脂(A)と、シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物(B)とを含有する樹脂組成物から形成される難燃性射出成型体であって、該樹脂組成物中に占める成分(B)の割合が15〜40質量%であり、JIS K 7110によるアイゾット衝撃強度が 5kJ/m^2 以上であり、且つ、JIS K 7191による荷重たわみ温度が 50°C 以上であり、且つ、UL94垂直燃焼試験による難燃性規格がV-2以上である難燃性射出成型体を提案する。

なお、JIS K 7110及びJIS K 7191は日本工業規格の分類であり、JIS K 7110が定める試験条件はASTM D256が定める試験条件と同様であり、また、JIS K 7191が定める試験条件はASTM D648が定める試験条件と同様であるため、それぞれASTMに読み代えることができる。

成分(A)及び成分(B)を含有する樹脂組成物から形成される難燃性射出成型体であって、アイゾット衝撃強度(耐衝撃性)、荷重たわみ温度(耐熱性)及び難燃性が上記基準を満足する難燃性射出成型体の実施形態として、本発明は、上記成分(A)及び成分(B)と共に、乳酸系樹脂及びジオール・ジカルボン酸の共重合体(C)を含有する樹脂組成物から形成される難燃性射出成型体であって、前記樹脂組成物中に占める成分(C)の割合が10〜40質量%である難燃性射出成形体を提案する。また、本発明は、別の実施形態として、上記成分(A)及び成分(B)と共に、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルのいずれか或いは両方(D)、及び、分子量200〜2000の範囲にあるエステル化合物(E)を含有する樹脂組成物から形成される難燃性射出成型体であって、前記樹脂組成物中に占める

成分(D)の割合が5〜25質量%であり、前記樹脂組成物中に占める成分(E)の割合が0.1〜5質量%である難燃性射出成型体を提案する。

なお、本発明における数値範囲の上限値及び下限値は、本発明が特定する数値範囲から僅かに外れる場合であっても、当該数値範囲内と同様の作用効果を備えている限り本発明の範囲に含まれる意を包含するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0005] 以下、本発明の実施形態について説明するが、これらは本発明の例であり、本発明の範囲が以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

(第1実施形態)

本発明の第1の実施形態に係る難燃性射出成型体は、乳酸系樹脂(A)と、シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物(B)と、乳酸系樹脂及びジオール・ジカルボン酸の共重合体(C)とを含有する樹脂組成物から形成される難燃性射出成型体である。

(乳酸系樹脂(A))

本実施形態に用いられる乳酸系樹脂は、構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)、或いは、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸であるポリ(DL-乳酸)、或いはこれらの二種類以上の組合せからなる混合体を用いることができる。

本実施形態に用いられる乳酸系樹脂のDL構成比は、L体:D体=100:0〜90:10であるか、若しくはL体:D体=0:100〜10:90であるのが好ましく、より好ましくはL体:D体=99.5:0.5〜94:6であるか、若しくはL体:D体=0.5:99.5〜6:94である。かかる範囲内であれば、耐熱性が得られ易く、広範囲の用途に用いることができる射出成型体を得ることができる。

また、本実施形態に用いられる乳酸系樹脂は、乳酸と、 α -ヒドロキシカルボン酸や脂肪族ジオール、脂肪族ジカルボン酸との共重合体であってもよい。

この際、乳酸系樹脂に共重合される「 α -ヒドロキシカルボン酸」としては、乳酸の光学異性体(L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸)、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシn-酪酸、2-ヒドロキシ3,3-ジメ

チル酪酸、2-ヒドロキシ3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシーカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられ、乳酸系樹脂に共重合される「脂肪族ジオール」としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられ、「脂肪族ジカルボン酸」としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等が挙げられる。

乳酸系樹脂の重合法としては、縮重合法、開環重合法、その他の公知の重合法を採用することができる。例えば、縮重合法では、L-乳酸またはD-乳酸、或いはこれらの混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持った乳酸系樹脂を得ることができる。

また、開環重合法では、乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。この際、ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、或いはL-乳酸とD-乳酸とからなるDL-ラクチドを用いることができ、これらを必要に応じて混合して重合することにより所望の組成、結晶性をもつ乳酸系樹脂を得ることができる。

なお、本実施形態に用いられる乳酸系樹脂には、耐熱性をさらに向上させるなどの必要に応じ、乳酸系樹脂の本質的な性質を損なわない範囲で、すなわち乳酸系樹脂成分を90wt%以上含有する範囲で、少量共重合成分として、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオールを加えてもよい。

さらにまた、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを加えてもよい。

本実施形態に用いられる乳酸系樹脂の重量平均分子量の好ましい範囲は、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。5万以上の分子量であれば好適な実用物性が期待でき、40万以下であれば、熔融粘度が高すぎて成形加工性が劣るとい問題もない。

乳酸系樹脂の代表的なものとしては、三井化学製レイシアシリーズ、カーギル・ダウ

製Nature Worksシリーズなどを挙げるができる。

(金属水酸化物(B))

本実施形態では、難燃性を高めるため、シランカップリング剤によって表面処理が施された金属水酸化物(水和金属化合物)を用いることが重要である。

水酸化物の表面をシランカップリング剤で表面処理することで、難燃性向上による配合部数の低減(すなわち、機械物性の低下抑制)、並びに、樹脂との混練時や射出成形体の成型時における分子量の低下抑制を図ることができる。

金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カルシウム・アルミネート水和物、酸化スズ水和物、フロゴパイトなどが挙げられる。この中でも、水酸化アルミニウムが特に好ましい。他の金属水酸化物に比べて水酸化アルミニウムは、コストの面で優れているほか、より低温で高い吸熱反応を生じるため、乳酸系樹脂の難燃化に特に適した難燃剤である。

シランカップリング剤の種類としては、エポキシシラン、ビニルシラン、メタクリルシラン、アミノシラン、イソシアネートシランなどが挙げられるが、分散性及び難燃性付与効果の点から、エポキシシランを用いることが特に好ましい。

シランカップリング剤以外の、例えば、チタネートカップリング剤、高級脂肪酸などでは、樹脂との密着性が悪いため、難燃性を発現させることが困難である。

また、上記金属水酸化物の平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ の範囲内にある金属水酸化物を配合することにより、耐衝撃性の低下を最小限に抑えつつ難燃化を図ることができる。

また、上記の水和金属化合物に加えて、難燃助剤を配合することで、さらに難燃効率を向上させることができる。難燃助剤の具体的な例としては、スズ酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、硝酸鉄、硝酸銅、スルホン酸金属塩などの金属化合物、赤リン、高分子量リン酸エステル、フォスファゼン化合物などのリン化合物、メラミンシアヌレートなどの窒素化合物、或いは、ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン、フッ素シリコーンなどのシリコーン化合物等があげられる。

(乳酸系樹脂及びジオール・ジカルボン酸の共重合体(C))

本実施形態では、射出成形体の耐衝撃性を向上させるために、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体を配合することが重要である。乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体を配合することにより、難燃性を損なうことなく耐衝撃性を付与することができる。

乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体との合計中に占める乳酸系樹脂の割合としては、耐熱性の点から、下限は10質量%、特に20質量%であることがより好ましく、耐衝撃性付与効果の点から、上限は80質量%、特に70質量%であることがより好ましい。

共重合体の構造としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体が挙げられ、何れの構造でもよいが、特に耐衝撃性改良効果、透明性の点からブロック共重合体、グラフト共重合体が好ましい。ランダム共重合体の具体例としては、三菱化学社製「GS-Pla」シリーズが挙げられ、ブロック共重合体、または、グラフト共重合体の具体例としては、大日本インキ化学工業社製「プラメート」シリーズがあげられる。

その製造方法に関しては特に限定されないが、ジオールとジカルボン酸を脱水縮合した構造を持つポリエステル、又はポリエーテルポリオールを、ラクチドと開環重合或いはエステル交換反応させて得る方法や、ジオールとジカルボン酸を脱水縮合した構造を持つポリエステル、又はポリエーテルポリオールを、乳酸系樹脂と脱水・脱グリコール縮合や、エステル交換反応することによって得る方法があげられる。

上記ジオール成分としては、特に限定されないが、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等の直鎖状ジオール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,3-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジオール、1,5-ヘキサンジオール等の分岐鎖状ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレン

グリコール等のポリオールがあげられる。

上記ジカルボン酸成分としては、特に限定はされないが、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の直鎖状ジカルボン酸、メチルコハク酸、ジメチルコハク酸、エチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、2-エチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、3-エチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、2-エチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-エチルアジピン酸、メチルグルタル酸等の分岐状ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、無水フタル酸、ビスフェノールA、ビスフェノール等の芳香族ジカルボン酸があげられる。

また、上記乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体は、イソシアネート化合物や、カルボン酸無水物を用いて所定の分子量に調整することが可能である。ただし、加工性、耐久性の面から、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体の重量平均分子量は5万〜30万の範囲が好ましく、10万〜25万の範囲がより好ましい。

(成分(B)(C)の配合割合)

上記成分の配合量に関しては、乳酸系樹脂(A)、シランカップリング処理を施された金属水酸化物(B)、及び、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体(C)の合計中に占める成分(B)の割合は、10〜40質量%であることが好ましく、15〜35質量%であることがより好ましい。10質量%を下回ると、耐衝撃性の改良効果が乏しくなる。一方、40質量%を上回ると、成形体の軟質化を生じ、耐熱性を損なうことがある。

他方、乳酸系樹脂(A)、シランカップリング処理を施された金属水酸化物(B)、及び、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体(C)の合計中に占める成分(C)の割合は、15〜40質量%であることが好ましく、20〜30質量%であることがより好ましい。15質量%を下回ると、十分な難燃性を付与することが出来なくなる。一方、40質量%を上回ると、機械強度の著しい低下を生じることがある。

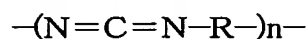
(その他の配合成分)

本実施形態の射出成形体に耐加水分解性を付与するために、成分(A)、成分(B)及び成分(C)のほかにカルボジイミド化合物を配合してもよい。

カルボジイミド化合物の配合量としては、本実施形態における射出成形体を形成する樹脂組成物100質量部に対して、カルボジイミド化合物を0.1〜10質量部、特に1〜5質量部配合するのが好ましい。0.1質量部を下回る場合、耐加水分解性を付与することが出来ない可能性がある。また、10質量部を上回る場合、射出成形体の軟質化を生じ、耐熱性が低下することがある。

添加するカルボジイミド化合物としては、芳香族カルボジイミド化合物を配合することが好ましい。脂肪族カルボジイミド化合物でも耐加水分解性付与効果は十分であるが、芳香族カルボジイミドの方がより効果的に耐加水分解性を付与することができる。

カルボジイミド化合物は、下記一般式の基本構造を有するものがあげられる。



(上記式において、nは1以上の整数を示す。Rはその他の有機系結合単位を示す。これらのカルボジイミド化合物は、Rの部分が、脂肪族、脂環族、芳香族のいずれかでもよい。)

通常nは1〜50の間で適宜決められる。

具体的には、例えば、ビス(ジプロピルフェニル)カルボジイミド、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチルージイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)等、および、これらの単量体があげられる。該カルボジイミド化合物は、これらいずれかの単独、または、2種以上組み合わせて用いることができる。

また、本実施形態の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、顔料、染料などの添加剤を処方することができる。

(製造方法)

次に、本実施形態における射出成形体の成形方法について説明する。

上記乳酸系樹脂、シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体、および、その他添加剤などの混合は、

同一の射出成形機にそれぞれの原料を投入して行うことができる。射出成型機を用いて原料を直接混合して射出成形する方法、あるいは、ドライブレンドした原料を二軸押出機を用いてストランド形状に押出してペレットを作成した後、再度射出成形機を用いて射出成形体を作成する方法がある。

いずれの方法においても、原料の分解による分子量の低下を考慮する必要があるが、均一に混合させるためには後者を選択することが好ましい。本実施形態においては、例えば、乳酸系樹脂、シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体、および、その他添加剤を十分に乾燥して水分を除去した後、二軸押出機を用いて熔融混合し、ストランド形状に押出してペレットを作成する。乳酸系樹脂はL-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変わること、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体と乳酸系樹脂との混合の割合によって混合樹脂の融点が変わること等を考慮して、熔融押出温度を適宜選択することが好ましい。実際には160〜230℃の温度範囲が通常選択される。

上記方法にて作成したペレットを十分に乾燥して水分を除去した後、以下の方法で射出成形を行う。

本実施形態の射出成形体は、特に限定するものではないが、代表的には熱可塑性樹脂用の一般射出成形法、ガスアシスト成形法及び射出圧縮成形法等の射出成形法によって得ることができる。

その他目的に合わせて、上記の方法以外でインモールド成形法、ガスプレス成形法、2色成形法、サンドイッチ成形法、PUSH-PULL、SCORIM等を採用することもできる。

射出成形装置は、一般射出成形機、ガスアシスト成形機及び射出圧縮成形機等と、これらに用いられる成形用金型及び付帯機器、金型温度制御装置及び原料乾燥装置等から構成される。成形条件は射出シリンダー内での樹脂の熱分解を避けるため、熔融樹脂温度を170〜210℃の範囲で成形する事が好ましい。

射出成形体を非晶状態で得る場合は、成形サイクル(型閉→射出→保圧→冷却→型開→取出)の冷却時間を短くする点から、金型温度はできるだけ低温とする事が好

ましい。一般的には15ー55℃でチラーを用いることも望ましい。しかし、成形体の収縮及び反り、変形を抑える点ではこの範囲で高温とすることが有利である。

また、射出成形によって得られる成形体にさらなる耐熱性を付与するために、成形時の金型内で、或いは金型から取り出した後に結晶化処理を行うことが有効である。

生産性の面から、射出成形体を形成する樹脂の結晶化速度が遅い場合は、金型から取り出した後に結晶化処理を行うことが好ましく、結晶化速度が速い場合は、金型内で結晶化を行うことが好ましい。

金型内で結晶化させる場合、加熱した金型内に溶融樹脂を充填した後、一定時間金型内で保持する。金型温度としては、80ー130℃、好ましくは90ー120℃、冷却時間としては、1ー300秒、好ましくは5ー30秒である。かかる温度、冷却時間にて金型内で結晶化処理を行うことで、本実施形態における射出成形体の耐熱性をさらに向上させることができる。

また、金型から成形体を取り出した後に結晶化させる場合、熱処理温度は、60ー130℃の範囲が好ましく、70ー90℃の範囲がより好ましい。熱処理温度が60℃より低い場合、成形工程において結晶化が進行せず、130℃より高い場合は、成形体の冷却時において変形や収縮を生じる。加熱時間は組成、および熱処理温度によって適宜決められるが、例えば70℃の場合は15分ー5時間熱処理を行う。また、130℃の場合は10秒ー30分熱処理を行う。

結晶化の方法としては、事前に温度の上げられた金型に射出成形し、金型内で結晶化させる方法や、射出成形後に金型の温度を上げ金型内で結晶化させる方法、あるいは、射出成形体を非晶状態で金型から取り出した後、熱風、蒸気、温水、遠赤外線ヒーター、IHヒーターなどで結晶化させる方法があげられる。このとき、射出成形体を固定しなくてもよいが、成形体の変形を防止するために、金型、樹脂型などで固定することが好ましい。また、生産性を考慮に入れて、梱包した状態で熱処理を行うこともできる。

上記結晶化処理の時間を短縮するために、結晶化促進剤を配合することができる。上記結晶化促進剤の具体例としては、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、ベントナイト、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、黒鉛、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニ

ウム、三酸化アンチモン、硫酸バリウム、ホウ酸亜鉛、含水ホウ酸カルシウム、アルミナ、マグネシア、ウォラストナイト、ゾノライト、セピオライト、ウイスキー、ガラス繊維、ガラスフレーク、金属粉末、ビーズ、シリカバルーン、シラスバルーンなどの無機系結晶化促進剤、あるいは、ソルビトール誘導体、オレフィン系ワックス、安息香酸塩、グリセリンなどの有機系結晶化促進剤が挙げられる。また、無機系結晶化促進剤と有機系結晶化促進剤を併用することも可能である。

上記結晶化促進剤の配合量としては、本実施形態における射出成形体を形成する樹脂組成物100質量部に対して0.1〜5質量部配合することが好ましく、0.5〜3質量部配合することがより好ましい。かかる範囲内で結晶化促進剤を配合することにより、耐衝撃性を損ねることなく結晶化速度の促進効果を付与することが可能である。これにより、金型内での速やかな結晶化が可能となり、成形サイクルを延長することなく耐熱性に優れた射出成形体を成形することができる。また、金型外で結晶化処理を行う場合においても、熱処理時間の大幅な短縮が可能となる。

(第2実施形態)

本発明の第2の実施形態に係る難燃性射出成形体は、上記第1の実施形態における成分(C)の代わりに、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルのいずれか或いは両方(D)、及び、分子量200〜2000の範囲にあるエステル化合物(E)を含有する樹脂組成物から形成される難燃性射出成型体である。すなわち、乳酸系樹脂(A)と、シランカップリング剤によって表面処理を施された金属水酸化物(B)と、乳酸系樹脂以外の生分解ポリエステル樹脂(D)と、エステル化合物(E)とを含有する樹脂組成物から形成される難燃性射出成型体である。

射出成形体中に金属水酸化物を配合すると、難燃性は向上するものの、金属水酸化物が破壊の開始点となって耐衝撃性が低下することになるが、分子量200〜2000のエステル化合物(E)とともに配合することによって、耐衝撃性の低下を防ぎつつ耐熱性を維持することができる。言い換えれば、射出成形体を軟らかくせずに耐衝撃性を高めることができる。このような効果を得られる理由としてはおそらく、金属水酸化物(B)の回り(界面付近)にエステル化合物(E)が集まり、局所的に柔軟化させるものの射出成形体全体としては軟らかくならず、耐熱性が維持されるものと考えられる。

なお、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び／又は芳香族脂肪族ポリエステル(D)を配合しないと、なぜか上記のような大きな効果を得ることができないことを確認している。

本実施形態で用いる乳酸系樹脂(A)及び金属水酸化物(B)は、上記第1実施形態で用いるものと同様である。

金属水酸化物(B)の配合量は、上記(A)(B)(D)及び(E)の合計質量に対して15〜40%、特に20〜25%となるように設計するのが好ましい。15〜40%の範囲内であれば、難燃性を十分に付与することができ、しかも機械物性が著しく低下することもない。

(乳酸系樹脂以外の生分解ポリエステル樹脂(D))

本実施形態においては、乳酸系樹脂以外の生分解ポリエステルの乳酸系樹脂(A)に配合(ポリマーブレンド)することが重要である。乳酸系樹脂(A)のみでは、金属水酸化物(B)及びエステル化合物(E)を配合したとしても十分な効果を得ることができないという結果を得ている。

乳酸系樹脂以外の生分解ポリエステルとしては、乳酸系樹脂以外の生分解性を備えた脂肪族ポリエステル、生分解性を備えた芳香族脂肪族ポリエステルの挙げることができる。

[生分解性を備えた脂肪族ポリエステル]

乳酸系樹脂以外の生分解性を備えた脂肪族ポリエステルとしては、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル等を挙げることができる。

上記「脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル」には、脂肪族ジオールであるエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール及び1,4-シクロヘキサンジメタノールのいずれか或いはこれらのうちの二種類以上の組合せからなる混合物と、脂肪族ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等のいずれか或いはこれらのうちの二種類以上の組合せからなる混合物とを縮合重合して得られる脂肪族ポリエステル

を用いることができる。必要に応じてイソシアネート化合物等で高分子量化して得られるポリマーを用いることもできる。

この脂肪族ポリエステルは、重量平均分子量の好ましい範囲は、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。

具体的な例としては、昭和高分子社製ピオノーレシリーズ、イレケミカル社製EnPolなどを挙げることもできる。

なお、上記脂肪族ポリエステル、すなわち上記脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステルと、乳酸系樹脂をエステル交換することで得られる共重合体を用いることもできる。このようにして得られる共重合体も、イソシアネート化合物やカルボン酸無水物を用いて所定の分子量に調整することが可能である。

上記「環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル」には、環状モノマーである ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等のいずれか或いはこれらのうちの二種類以上の組合せからなる成分を重合したものを用いることができる。

この脂肪族ポリエステルの重量平均分子量の好ましい範囲は、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。

具体的な例としては、ダイセル化学工業社製セルグリーンシリーズが挙げることができる。

上記「合成系脂肪族ポリエステル」には、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体等を用いることができる。

この脂肪族ポリエステルの重量平均分子量の好ましい範囲は、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。

[生分解性を備えた芳香族脂肪族ポリエステル]

生分解性を備えた芳香族脂肪族ポリエステルとしては、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分、および脂肪族ジオール成分からなる生分解性を有する芳香族脂肪族ポリエステルの組合せを挙げることもできる。

芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えばコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられ、脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

以上の中でも最も好適に用いることができる芳香族ジカルボン酸成分はテレフタル酸であり、脂肪族ジカルボン酸成分はアジピン酸であり、脂肪族ジオール成分は1, 4-ブタンジオールである。

なお、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分、脂肪族ジオール成分は、それぞれ2種類以上を用いることもできる。

芳香族脂肪族ポリエステルの代表的なものとして、ポリブチレンアジペートとテレフタレートとの共重合体(BASF社製エコフレックス)やテトラメチレンアジペートとテレフタレートとの共重合体(EastmanChemicals製EstarBio)などが挙げられる。

耐衝撃性の改良効果から、上記の脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルのガラス転移温度(Tg)はいずれも0℃以下であるのが好ましい。

生分解ポリエステル樹脂(D)の配合量は、上記成分(A)(B)(D)及び(E)合計質量の5〜25%、特に10〜20%を占めるように設計するのが好ましい。5〜25%の範囲内であれば、耐衝撃性向上効果を得ることができ、しかも、軟質化による弾性率の低下や耐熱性の低下を生じることもない。

(エステル化合物(E))

本実施形態においては、射出成形体の耐衝撃性を向上させるために、分子量が200〜2000のエステル化合物を配合することが重要である。

本実施形態に用いるエステル化合物としては、ジイソデシルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ(2-エチルヘキシル)ドデカンジオネート、アセチルトリブチルシトレート、ジブチルセバケート、ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソノニルアジペート、ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、トリブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、トリエチルシトレート、ジイソブチルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)ドデカンジオネート、ジブチルフタレ

ート、ジイソノニルフタレート、2-エチルヘキシルベンジルフタレート、ジメチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリブチルトリメリテート、トリ(2-エチルヘキシル)トリメリテート、グリセリントリアセテート、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。中でも、ジイソデシルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、ジ(2-エチルヘキシル)アゼレートが好ましい。

上記エステル化合物の分子量は、200〜2000の範囲にあることが重要であり、250〜1000の範囲にあることが好ましい。分子量が200より低くなると、耐衝撃性の改良効果を得ることが難しくなるばかりか、成形体表面へのエステル化合物のブリードアウトを生じる恐れがある。一方、2000を超えて高分子量になると、耐衝撃性改良効果が得られ難くなるばかりか、成形体の耐衝撃性を低下させることとなる。

エステル化合物(E)の配合量は、上記成分(A)(B)(D)及び(E)の合計質量に対して0.1〜5%、特に0.5〜3%となるように設計するのが好ましい。0.1〜5%の範囲内であれば、耐衝撃性向上効果を得ることができ、しかも耐熱性を低下させることもない。エステル化合物の配合量が多くなり過ぎると、エステル化合物が樹脂成分を可塑化するため、耐熱性の低下を生じることとなる。

(その他の成分)

本実施形態の射出成形体においては、耐熱性をさらに向上させるために、上記成分(A)(B)(D)及び(E)に加えてさらに結晶化促進剤を配合してもよい。乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物の場合には結晶化速度が非常に遅いため、結晶化促進剤を配合して結晶化を促進させるのが好ましい。

但し、結晶化促進剤を配合しなくてもよい。

結晶化促進剤としては、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、ベントナイト、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、黒鉛、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、硫酸バリウム、ホウ酸亜鉛、含水ホウ酸カルシウム、アルミナ、マグネシア、ウォラストナイト、ゾノライト、セピオライト、ウィスカー、ガラス繊維、ガラスフレーク、金属粉末、ビーズ、シリカバルーン、シラスバルーンなどのいずれか或いはこれらの二種類以上の組合わせからなる混合物を挙げることができる。

また、上記無機系結晶化促進剤の表面をチタン酸、脂肪酸、シランカップリング剤などで処理することにより樹脂との接着性を向上させ、無機系結晶化促進剤の効果を向上させることも可能である。

結晶化促進剤の配合量は、上記成分(A)(B)(D)及び(E)の合計質量100部に対して、0.1～10質量部、特に1～5質量部であるのが好ましい。0.1～10質量部の範囲内であれば、耐衝撃性を損ねることなく、結晶化速度の促進効果を付与することができる。これにより、金型内での速やかな結晶化が可能となり、成形サイクルを延長することなく耐熱性に優れた射出成形体を成形することができる。

なお、結晶化促進剤を配合して結晶化処理を行う場合、射出成形時に結晶化処理するのが好ましい。具体的には、この結晶化処理は射出成形時の金型内において、金型温度80～130℃、冷却時間1～300秒の条件にて結晶化処理するのが好ましい。

本実施形態の射出成形体においても、耐加水分解性を付与するために、上記第1の実施形態同様、上記成分(A)(B)(D)及び(E)にカルボジイミド化合物を配合してもよい。カルボジイミド化合物の種類及び配合量は、上記第1の実施形態と同様である。但し、配合しなくてもよい。

また、本実施形態の効果を損なわない範囲で、さらに熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤等の添加剤を処方することが可能である。

(製造方法)

次に、本実施形態の射出成形体の成形方法について説明する。

まず、それぞれ所定量の、乳酸系樹脂と、乳酸系樹脂以外の生分解ポリエステルと、金属水酸化物と、エステル化合物と、必要に応じて結晶化促進剤、カルボジイミド、その他の添加剤とを、同一の射出成形機にそれぞれの原料を投入して混合する。具体的には、射出成型機を用いて原料を直接混合して射出成形する方法や、或いは、ドライブレンドした原料を二軸押出機を用いてストランド形状に押出してペレットを作成した後、再度射出成形機を用いて射出成形体を作成する方法などを採用することができる。いずれの方法においても、原料の分解による分子量の低下を考慮する

必要があり、均一に混合させるためには後者を選択することが好ましい。

例えば、乳酸系樹脂と、乳酸系樹脂以外の生分解ポリエステルと、金属水酸化物と、エステル化合物と、必要に応じて結晶化促進剤、カルボジイミド、その他の添加剤とを、十分に乾燥させて水分を除去した後、二軸押出機を用いて熔融混合し、ストランド形状に押出してペレットを作成すればよい。

この際、熔融押出温度に関しては、L-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変わること、芳香族脂肪族ポリエステルの混合の割合によって混合樹脂の融点が変わること等を考慮して適宜設定することが好ましい。実際には160〜230℃の温度範囲が通常選択される。

上記方法にて作成したペレットは、十分に乾燥して水分を除去した後、以下の方法で射出成形を行えばよい。

すなわち、射出成形の方法は、特に限定されないが、代表的には熱可塑性樹脂用の一般射出成形法、ガスアシスト成形法及び射出圧縮成形法等の射出成形法を採用すればよい。その他、目的に合わせて、上記の方法以外でインモールド成形法、ガスプレス成形法、2色成形法、サンドイッチ成形法、PUSH-PULL、SCORIM等を採用することもできる。

射出成形装置は、一般射出成形機、ガスアシスト成形機及び射出圧縮成形機等と、これらに用いられる成形用金型、その付帯機器、金型温度制御装置、原料乾燥装置等とから構成されるが、このような構成のものに限定するものではない。

成形条件は射出シリンダー内での樹脂の熱分解を避けるため、熔融樹脂温度を170℃〜210℃の範囲で成形することが好ましい。

射出成形体を非晶状態で得る場合は、成形サイクル(型閉→射出→保圧→冷却→型開→取出)の冷却時間を短くする点から、金型温度はできるだけ低温とするのが好ましい。一般的には15℃〜55℃で、チラーを用いることも望ましい。しかし、成形体の収縮及び反り、変形を抑える点では20〜40℃の範囲とすることが有利である。

射出成形によって得られた成形体の耐熱性をさらに向上させるために、熱処理により結晶化を行うことが有効である。

結晶化の方法としては、事前に温度の上げられた金型に射出成形し、金型内で結

晶化させる方法や、射出成形後に金型の温度を上げ金型内で結晶化させる方法、
或いは射出成形体を非晶状態で金型から取り出した後、熱風、蒸気、温水、遠赤外線ヒーター、IHヒーターなどで熱処理する方法などを挙げることができる。この時、射出成形体を固定しなくてもよいが、成形体の変形を防止するために、金型、樹脂型などで固定することが好ましい。また、生産性を考慮に入れて、梱包した状態で熱処理を行うこともできる。

金型内で結晶化させるためには、加熱した金型内に溶融樹脂を充填した後、一定時間金型内で保持するのが好ましい。

この際、金型温度としては、80℃～130℃、特に90℃～120℃とするのが好ましく、冷却時間としては1～300秒、好ましくは5～30秒である。かかる温度及び冷却時間にて金型内で結晶化処理を行うことで、本実施形態における射出成形体の耐熱性をさらに向上させることができる。

金型から成形体を取り出した後に結晶化させる場合、熱処理温度は、60～130℃の範囲にするのが好ましく、70～90℃の範囲がより好ましい。熱処理温度が60℃より低いと、成形工程において結晶化が進まず、130℃より高いと、成形体の冷却時において変形や収縮が生じる可能性がある。

加熱時間は、組成及び熱処理温度によって適宜決めるのが好ましい。例えば、70℃の場合は15分～5時間熱処理するのが好ましい。130℃の場合は10秒～30分熱処理を行うのが好ましい。

(本発明の難燃性射出成形体の特性)

上記第1及び第2の実施形態に係る射出成形体はいずれも、優れた難燃性だけでなく、優れた耐衝撃性及び耐熱性を兼ね備えている。すなわち、これらの射出成形体は、JIS K 7110 (ASTM D256)によるアイゾット衝撃強度が 5kJ/m^2 以上、好ましくは 10kJ/m^2 以上であり、かつJIS K 7191 (ASTM D648)による荷重たわみ温度が50℃以上、好ましくは55℃以上であり、かつUL94垂直燃焼試験による難燃性規格がV-2以上である物性を備えている。

上記第1及び第2の実施形態に係る難燃性射出成形体はいずれも、優れた難燃性だけでなく、耐衝撃性及び耐熱性を兼ね備えているから、建材、家電製品、OA機器

、自動車部品、その他一般成形体として使用することができ、特に耐熱性が要求される用途にも使用することができる。

実施例

[0006] 以下に実施例を示すが、本発明の範囲がこれら実施例に限定されるものではない。まず、実施例の評価方法について説明する。

(1) 難燃性

長さ135mm×幅13mm×厚さ3mmの試験片を用いて、Underwriters Laboratories社の安全標準UL94垂直燃焼試験の手順に基づき、n=5にて燃焼試験を実施した。

各試験片における1回目、2回目の接炎時における残炎時間($t_1 + t_2$)の5本の試験片の合計時間をTとし、Tが250秒以内のものをV-2規格合格とした。

(2) 耐衝撃性

JIS K 7110に基づき、2号A試験片(ノッチ付き、長さ64mm×幅12.7mm×厚さ4mm)を作製し、東洋精機製作所製JISL-Dを用いて23℃におけるアイゾット衝撃強度の測定を行った。

アイゾット衝撃強度の判定は、市販されているABS樹脂の耐衝撃性を基準として、 5kJ/m^2 以上を合格とした。

(3) 耐熱性

JIS K 7191に基づき、長さ120mm×幅11mm×厚さ3mmの試験片を作製し、東洋精器社製S-3Mを用いて荷重たわみ温度(HDT)の測定を行った。測定は、エッジワイズ方向、試験片に加える曲げ応力1.80MPaの条件で行った。

荷重たわみ温度の判定は、夏場に変形を生じないことを基準に、50℃以上を合格とした。

(4) 耐久性

85℃、80%RHの条件で湿熱試験を行い、100時間経過後の分子量保持率を以下の式により算出した。

分子量保持率(%) = (湿熱試験後の重量平均分子量 / 湿熱試験前の重量平均分子量) × 100

分子量保持率に関しては70%以上を実用基準とした。これは、70%を下回るあたりから急激に強度の劣化が進むためである。

なお、重量平均分子量の測定は、以下の方法で行った。

GPC(東ソー株式会社製HLC-8120)を用いて、溶媒クロロホルム、溶媒濃度0.2wt/vol%, 溶液注入量200 μ L、溶媒流速1.0mL/分、溶媒温度40℃で測定を行い、ポリスチレン換算で、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物の重量平均分子量を算出した。この際用いた標準ポリスチレンの重量平均分子量は、2000000、670000、110000、35000、10000、4000、600である。

(実施例1)

乳酸系樹脂(A)としてカーギル・ダウ社製NatureWorks4032D(L-乳酸/D-乳酸=98.6/1.4、重量平均分子量20万)を用い、エポキシシランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物(B)として、日本軽金属社製エポキシシランカップリング処理BFO13ST(水酸化アルミニウム、平均粒径:1 μ m)を用い、乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体(C)として、大日本インキ化学工業社製プラメートPD-150(ポリ乳酸とプロピレングリコール・セバシン酸の共重合体、ポリ乳酸:50モル%、プロピレングリコール:25モル%、セバシン酸:25モル%、重量平均分子量1100万)を用いた。

これらNatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BFO13ST、プラメートPD-150を、質量比65:25:10の割合でドライブレンドした後、三菱重工製40mm ϕ 小型同方向二軸押出機を用いて180℃でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを東芝機械製射出成形機IS50E(スクリー径25mm)を用い、長さ200mm \times 幅3mm \times 厚さ3mm又は4mmの板材を射出成形した。

主な成形条件は以下の通りである。

- 1) 温度条件: シリンダー温度(195℃) 金型温度(20℃)
- 2) 射出条件: 射出圧力(115Pa) 保持圧力(55MPa)
- 3) 計量条件: スクリュー回転数(65rpm) 背圧(15MPa)

次に、射出成形体をベーキング試験装置(大栄科学精器製作所製DKS-5S)内に静置し、70℃で2時間熱処理を行った。その後、上記射出成形によって得られた板材

を用いて、燃焼性、耐衝撃性、および、耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例2)

NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BFO13ST、プラメートPD-150を、質量比55:25:20の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例3)

NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BFO13ST、プラメートPD-150を、質量比45:25:30の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例4)

NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BFO13ST、プラメートPD-150を、質量比65:15:20の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例5)

NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BFO13ST、プラメートPD-150を、質量比45:35:20の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(A)	NatureWorks 4032D	65	55	45	65	45
(B)	エポキシシランカップリング 処理 BF-013ST	25	25	25	15	35
(C)	プラメート PD-150	10	20	30	20	20
	難燃性 (UL94V)	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	耐衝撃性 (アイソット強度:kJ/m ²)	8	11	23	16	7
	耐熱性 (荷重たわみ温度:°C)	57	55	53	55	56

(比較例1)

NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BFO13ST、プラメートPD-150を、質量比70:10:20の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

(比較例2)

NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BFO13STを質量比75:25の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

(比較例3)

NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BFO13ST、プラメートPD-150を、質量比70:25:5の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

(比較例4)

NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BFO13ST、プラメートPD-150を、質量比25:25:50の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

(比較例5)

金属水酸化物として日本軽金属社製ステアリン酸処理BF-013S(水酸化アルミニウム、平均粒径:1 μ m)を配合した。NatureWorks4032D、ステアリン酸処理BF-013S、プラメートPD-150を、質量比55:25:20の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

(比較例6)

乳酸系樹脂とジオール・ジカルボン酸の共重合体の代わりに、昭和高分子社製ビオノーレ3003(ポリ(ブチレンサクシネート/アジペート)、分子量20万)を配合した。

NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BFO13ST、ビオノーレ3003を、質量比55:25:20の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

[表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A)	NatureWorks 4032D	70	75	70	25	55	55
(B)	エポキシシラン カップリング処理 BF-013ST	10	25	25	25		25
	ステアリン酸処理 BF-013S					25	
(C)	プラメート PD-150	20		5	50	20	
	ビオノーレ3003						20
難燃性 (UL94V)		規格外	V-2	V-2	V-2	規格外	規格外
耐衝撃性 (アイソット強度:kJ/m ²)		20	1	3	35	7	3
耐熱性 (荷重たわみ温度:°C)		56	63	60	46	55	55

(実施例6)

カルボジイミド化合物として、ラインケミー社製スタバクゾールI(ビス(ジプロピルフェニル)カルボジイミド)を配合した。NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BFO13ST、プラメートPD-150、スタバクゾールIを、質量比55:25:20:2の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表3に示す。

(実施例7)

カルボジイミド化合物として、ラインケミー社製スタバクゾールP(ポリカルボジイミド)を用いた。NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BFO13ST、プラメートPD-150、スタバクゾールPを、質量比55:25:20:5の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表3に示す。

[表3]

		実施例2	実施例6	実施例7
(A)	NatureWorks 4032D	55	55	55
(B)	エポキシシラン カップリング処理 BF-013ST	25	25	25
(C)	プラメート PD-150	20	20	20
	スタバクゾールI		2	
	スタバクゾールP			5
	耐久性 (分子量保持率: %)	5	95	94

表1から明らかなように、実施例1～5の射出成形体は、UL94に基づく難燃性がV-2、アイゾット衝撃強度が $5\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上、荷重たわみ温度が 50°C 以上であり、難燃性、耐衝撃性及び耐熱性の全てにおいて優れていることが分かった。

一方、表2から明らかなように、比較例1及び5の射出成形体は、耐衝撃性、耐熱性には優れるものの、難燃性は規格外であり、難燃性に劣るものであった。比較例2、3の射出成形体は難燃性、耐熱性には優れているものの、アイゾット衝撃強度が $5\text{kJ}/\text{m}^2$ 未満であり、耐衝撃性に劣るものであった。比較例4の射出成形体は、難燃性、耐衝撃性には優れるものの、荷重たわみ温度が 50°C 未満であり、耐熱性に劣るもので

あった。比較例6の射出成形体は耐熱性には優れているものの、難燃性は規格外、アイゾット衝撃強度が $5\text{kJ}/\text{m}^2$ 未満であり、難燃性、耐衝撃性に劣ったものであった。このように、比較例1〜6の射出成型体は、難燃性、耐衝撃性、耐熱性の1つ以上において実用不可能なものであった。

さらに、表3から明らかなように、本発明における射出成形体を形成する樹脂組成物にカルボジイミド化合物を配合することにより、耐久性を付与することができることがわかった。

(実施例8)

乳酸系樹脂(A)として、カーギル・ダウ社製NatureWorks4032D(L-乳酸/D-乳酸=98.6/1.4、重量平均分子量20万)を用い、芳香族脂肪族ポリエステル(D)として、BASF社製ECOFLEX F(ポリ(ブチレンアジペート/テレフタレート)、重量平均分子量12万)を用い、シランカップリング剤によって処理された金属水酸化物(B)として、日本軽金属社製エポキシシランカップリング処理BF013ST(水酸化アルミニウム、平均粒径 $1\mu\text{m}$)を用い、エステル化合物(E)として、田岡化学社製DOZ(ジオクチルアゼレート、分子量;413)を用いた。

これらNatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比60:10:29:1の割合でドライブレンドした後、三菱重工製40mm Φ 小型同方向二軸押出機を用いて180℃でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを東芝機械製射出成形機IS50E(スクリー径25mm)を用い、長さ200mm×幅30mm×厚さ3mm及び4mmの板材を射出成形した。主な成形条件は以下の通りである。

- 1) 温度条件: シリンダー温度(195℃) 金型温度(20℃)
- 2) 射出条件: 射出圧力(115MPa) 保持圧力(55MPa)
- 3) 計量条件: スクリュー回転数(65rpm) 背圧(15MPa)

次に、射出成形体をベーキング試験装置(大栄科学精器製作所製DKS-5S)内に静置し、70℃で2時間熱処理を行った。その後、上記射出成形によって得られた板材を長さ135mm×幅13mm×厚さ3mmに切り出し、燃焼性、耐衝撃性、耐熱性の測定を行った。結果を表4に示す。

(実施例9)

NatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比58:10:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表4に示す。

(実施例10)

NatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比56:10:29:5の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表4に示す。

(実施例11)

NatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比63:10:24:3の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表4に示す。

(実施例12)

NatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比53:10:34:3の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表4に示す。

(実施例13)

NatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比53:15:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表5に示す。

(実施例14)

乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル(D)として、昭和高分子社製ビオノーレ3003(ポリ(ブチレンサクシネート/アジペート)、重量平均分子量20万)を用いた。NatureWorks4032D、ビオノーレ3003、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比58:10:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表5に示す。

(実施例15)

前記DOZの代わりに、ジェイ・プラス社製D620(ポリエステル系化合物、分子量約8

00)を配合した。NatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びD620を、質量比58:10:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表5に示す。

(実施例16)

結晶化促進剤として、日本タルク社製マイクロエースL1(タルク、平均粒径 $4.9\mu\text{m}$)を配合した。NatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST、DOZ及びマイクロエースL1を、質量比53:10:29:3:5の割合でドライブレンドした後、三菱重工製40mm Φ 小型同方向二軸押出機を用いて180℃でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを、東芝機械製射出成形機IS50E(スクリー径25mm)を用い、金型温度100℃、冷却時間(結晶化時間)240秒にて、L200mm \times W30mm \times t3mm及び4mmの板材を射出成形した。

それ以外(シリンダー温度、射出圧力、保持圧力、スクリー回転数、背圧)は実施例8と同じとして評価を行った。結果を表5に示す。

[表4]

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
(A)	NatureWorks 4032D	60	58	56	63	53
(D)	ECOFLEX F	10	10	10	10	10
	ピオノーレ3003					
(B)	エポキシシランカップリン グ処理 BF-013ST	29	29	29	24	34
(E)	DOZ (分子量:413)	1	3	5	3	3
	D620 (分子量:約800)					
	マイクロエースL1					
	難燃性 (UL94V)	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	アイソット衝撃強度 (kJ/m ²)	13	15	15	18	10
	荷重たわみ温度 (°C)	59	57	54	54	60

[表5]

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
(A)	NatureWorks 4032D	53	58	58	53
(D)	ECOFLEX F	15		10	10
	ビオノーレ3003		10		
(B)	エポキシシランカップリング 処理 BF-013ST	29	29	29	29
	ステアリン酸処理 BF-013S				
(E)	DOZ (分子量:413)	3	3		3
	D620 (分子量:約800)			3	
	マイクロエースL1				5
	難燃性 (UL94V)	V-2	V-2	V-2	V-2
	アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)	30	10	15	13
	荷重たわみ温度(°C)	56	57	57	58

(比較例7)

NatureWorks4032D、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比68:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表6に示す。

(比較例8)

NatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比38:30:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表6に示す。

(比較例9)

NatureWorks4032D、ECOFLEX F及びエポキシシランカップリング処理BF013STを、質量比61:10:29の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表6に示す。

(比較例10)

NatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比51:10:29:10の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表6に示す。

(比較例11)

NatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比77:10:10:3の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表6に示す。

(比較例12)

NatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比47:10:40:3の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表6に示す。

(比較例13)

エステル化合物として、ジェイ・プラス社製D645(ポリエステル系化合物、分子量約2200)を用い、NatureWorks4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びD645を、質量比58:10:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例8と同様の方法で射出成形体の作製、評価を行った。結果を表6に示す。

[表6]

		比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
(A)	NatureWorks 4032D	68	38	61	51	77	47	58
(D)	ECOFLEX F		30	10	10	10	10	10
(B)	エポキシランカブ リング処理 BF-013ST	29	29	29	29	10	40	29
(E)	DOZ	3	3		10	3	3	
	D645							3
難燃性 (UL94V)		V-2	規格外	V-2	V-2	規格外	V-2	V-2
アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)		2	50	4	16	30	2	4
荷重たわみ温度(°C)		65	48	60	47	57	60	61

表4及び表5から明らかなように、実施例8～16の射出成形体はいずれも、UL94に基づく難燃性がV-2、アイゾット衝撃強度が5kJ/m²以上、荷重たわみ温度が50℃以上であり、難燃性、耐衝撃性及び耐熱性がともに優れていることが分った。

一方、表6から明らかなように、比較例7, 9, 12, 13の射出成形体は、難燃性、耐熱性に優れているものの、アイゾット衝撃強度が5kJ/m²未満であり、耐衝撃性に劣るものであった。比較例8の射出成形体は、アイゾット衝撃強度に優れているものの、難燃性が規格外、荷重たわみ温度が50℃未満であり、難燃性、耐熱性に劣るものであった。比較例10の射出成形体は、難燃性、耐衝撃性に優れているものの、荷重たわみ温度が50℃未満であり、耐熱性に劣るものであった。比較例11の射出成形体は、耐衝撃性、耐熱性に優れているものの、難燃性は規格外であり、難燃性に劣るも

のであった。このように比較例7〜13の射出成形体は、難燃性、耐衝撃性、耐熱性の1つ以上において実用性に劣るものであった。

請求の範囲

- [1] 乳酸系樹脂(A)と、シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物(B)とを含有する樹脂組成物から形成される難燃性射出成型体であって、該樹脂組成物中に占める成分(B)の割合が15〜40質量%であり、
JIS K 7110によるアイゾット衝撃強度が 5kJ/m^2 以上であり、且つ、JIS K 7191による荷重たわみ温度が 50°C 以上であり、且つ、UL94垂直燃焼試験による難燃性規格がV-2以上である難燃性射出成型体。
- [2] 上記成分(A)及び成分(B)と共に、乳酸系樹脂及びジオール・ジカルボン酸の共重合体(C)を含有する樹脂組成物から形成される難燃性射出成型体であって、前記樹脂組成物中に占める成分(C)の割合が10〜40質量%である請求項1記載の難燃性射出成型体。
- [3] 上記成分(A)及び成分(B)と共に、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルのいずれか或いは両方(D)、及び、分子量200〜2000の範囲にあるエステル化合物(E)を含有する樹脂組成物から形成される難燃性射出成型体であって、
前記樹脂組成物中に占める成分(D)の割合が5〜25質量%であり、前記樹脂組成物中に占める成分(E)の割合が0.1〜5質量%である請求項1記載の難燃性射出成型体。
- [4] 成分(B)の金属水酸化物が、水酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の難燃性射出成型体。
- [5] 成分(B)の金属水酸化物の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 〜 $5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の難燃性射出成型体。
- [6] 成分(B)のシランカップリング剤が、エポキシシランカップリング剤であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の難燃性射出成型体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L67/04, C08K5/10, C08K9/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L67/00-67/02, C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Toroku Jitsuy Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-105298 A (Shimadzu Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims 1 to 3, 6; Par. Nos. [0008], [0012] to [0014], [0017] (Family: none)	1, 3-6 2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 October, 2004 (28.10.04)Date of mailing of the international search report
16 November, 2004 (16.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 67/04、C08K 5/10、C08K 9/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 67/00- 67/02、C08L 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-105298 A (株式会社島津製作所) 2002. 04. 10、【請求項1】-【請求項3】、【請求項6】、段落【0008】、【0012】-【0014】、【0017】 (ファミリーなし)	1、3-6 2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
28. 10. 2004国際調査報告の発送日
16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 森川 聡

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456